

09/577,470 #5
attach



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-116327

出 願 人

Applicant (s):

宇部興産株式会社

RECEIVED

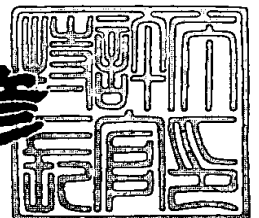
JUN 06 2002

TC 1700

2000年 5月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3035192

【書類名】 特許願

【整理番号】 YT0042UE2

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

 【氏名】 浜本 俊一

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

 【氏名】 植木 明

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

 【氏名】 安部 浩司

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

 【氏名】 松森 保男

【特許出願人】

 【識別番号】 000000206

 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

 【代表者】 常見 和正

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 平成11年特許願第143222号

 【出願日】 平成11年 5月24日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が 0.4 V 以下の 2 種類以上の化合物を含むことを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】 非水溶媒中に添加する化合物が 0.1～4 重量%の 1, 3-プロパンスルトンおよび／または 0.1～4 重量%の 1, 4-ブタンスルトンと、0.1～4 重量%のビニレンカーボネートである請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 3】 非水溶媒中に添加する化合物が 0.1～4 重量%の 1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートおよび／または 0.1～4 重量%のエチレングリコールジメタンスルホネートと、0.1～4 重量%のビニレンカーボネートである請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 4】 非水溶媒中に添加する化合物が 0.1～4 重量%の 1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートおよび／または 0.1～4 重量%のエチレングリコールジメタンスルホネートと、0.1～4 重量%の 1, 3-プロパンスルトンおよび／または 0.1～4 重量%の 1, 4-ブタンスルトンである請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 5】 非水溶媒中に添加する化合物が 0.1～4 重量%のメチルプロパルギルカーボネートおよび／または 0.1～4 重量%のフェニルアセチレンと、0.1～4 重量%のビニレンカーボネートである請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 6】 非水溶媒中に添加する化合物が 0.1～4 重量%のメチルプロパルギルカーボネートおよび／または 0.1～4 重量%のフェニルアセチレンと、0.1～4 重量%の 1, 3-プロパンスルトンおよび／または 0.1～4 重量%の 1, 4-ブタンスルトンである請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 7】 非水溶媒中に添加する化合物が 0.1～4 重量%のジビニル

スルホンと、0.1～4重量%のベンズアルドオキシムメチルカーボネートである請求項1記載の非水電解液。

【請求項8】 非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が5～70体積%であり、鎖状カーボネートの含有量が30～95体積%である請求項1記載の非水電解液。

【請求項9】 環状カーボネートがエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1種以上である請求項1記載の非水電解液。

【請求項10】 鎖状カーボネートがジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびメチルイソプロピルカーボネートから選ばれる少なくとも1種以上である請求項1記載の非水電解液。

【請求項11】 リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極、グラファイトを含む材料からなる負極、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液、およびセパレータを備えたリチウム二次電池において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が0.4V以下の2種類以上の化合物を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項12】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%の1,3-プロパンスルトンおよび/または0.1～4重量%の1,4-ブタンスルトンと、0.1～4重量%のビニレンカーボネートである請求項11記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%の1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートおよび/または0.1～4重量%のエチレングリコールジメタンスルホネートと、0.1～4重量%のビニレンカーボネートである請求項11記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%の1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートおよび/または0.1～4重量%のエチレングリコールジメタンスルホネートと、0.1～4重量%の1,3-プロパンスルトンおよび/または0.1～4重量%の1,4-ブタンスルトンである請求

項 1 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 5】 非水溶媒中に添加する化合物が 0. 1 ～ 4 重量%のメチルプロパルギルカーボネートおよび／または 0. 1 ～ 4 重量%のフェニルアセチレンと、 0. 1 ～ 4 重量%のビニレンカーボネートである請求項 1 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 6】 非水溶媒中に添加する化合物が 0. 1 ～ 4 重量%のメチルプロパルギルカーボネートおよび／または 0. 1 ～ 4 重量%のフェニルアセチレンと、 0. 1 ～ 4 重量%の 1, 3 - プロパンスルトンおよび／または 0. 1 ～ 4 重量%の 1, 4 - ブタンスルトンである請求項 1 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 7】 非水溶媒中に添加する化合物が 0. 1 ～ 4 重量%のジビニルスルホンと、 0. 1 ～ 4 重量%のベンズアルドオキシムメチルカーボネートである請求項 1 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 8】 非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が 5 ～ 7 0 体積%であり、鎖状カーボネートの含有量が 3 0 ～ 9 5 体積%である請求項 1 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 9】 環状カーボネートがエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種以上である請求項 1 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 0】 鎖状カーボネートがジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびメチルイソプロピルカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種以上である請求項 1 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 1】 グラファイトが天然黒鉛または人造黒鉛である請求項 1 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 2】 グラファイトの格子面 (0 0 2) の面間隔 (d_{002}) が 0. 3 3 5 ～ 0. 3 4 0 (nm) である請求項 1 1 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、更には保存特性などの電池特性に

も優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化、携帯化が進んでおり、それらの駆動電源として高エネルギー密度の電池、特に二次電池の開発が求められている。その有力な候補として、正極には、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などのリチウム含有複合酸化物が高い起電力が取り出せるため正極材料として注目され、また、負極にはコークス、黒鉛などの炭素材料がデンドライト状の電析リチウムの成長による正極との短絡、負極からのリチウムの脱落がないため、金属リチウム負極を用いたリチウム二次電池に替わる高性能且つ高い安全性を有する負極材料としてますます注目されるようになっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記炭素材料を負極に用いた場合には、電池の充放電サイクル数と共に炭素負極上において、電解液として用いられる非水溶媒が一部還元分解して、該分解物が負極上に徐々に堆積して電池容量が次第に低下するという問題点があった。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

【0004】

特に、正極として前記リチウム含有複合酸化物を用い、負極として天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池においては、炭素材料の剥離が観察され、現象の程度によっては電気容量やサイクル特性が低下するという問題点があった。この炭素材料の剥離は、電解液中の非水溶媒が充電時に分解する際に、ガスの発生を伴うことにより起こるものであり、炭素材料と電解液との界面における溶媒の電気化学的還元に起因するものと考えられている。

【0005】

例えば、非水溶媒として環状カーボネートが好適に使用されているが、エチレ

ンカーボネート（EC）のような環状カーボネートを用いた場合には、充放電を繰り返す間にECの分解が起こり、電池性能の低下が起こる。中でも融点が低くて誘電率の高いプロピレンカーボネート（PC）は、低温においても高い電気伝導を有しているため非水溶媒として好ましいが、高結晶化した黒鉛負極を用いる場合にはPCの分解が顕著となり、多量のガス発生が起こり、炭素負極材料の剥離や、電池の膨れがあるので、リチウム二次電池用には使用できなかった。

【0006】

本発明は、前記のようなリチウム二次電池用電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が0.4V以下の2種類以上の化合物を含むことを特徴とする非水電解液に関する。

また、本発明は、リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極、グラファイトを含む材料からなる負極、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液、およびセパレータを備えたリチウム二次電池において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が0.4V以下の2種類以上の化合物を含むことを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明で使用される非水溶媒は、主成分として環状カーボネートおよび鎖状カーボネートが含有される。

環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）およびブチレンカーボネート（BC）から選ばれる少なくとも

1 種以上であることが好ましい。

【0009】

また、鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）およびメチルイソプロピルカーボネート（MIPC）から選ばれる少なくとも1 種以上であることが好ましい。

【0010】

本発明におけるリチウム二次電池用電解液において、前記非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が5～70 体積%であり、前記鎖状カーボネートの含有量が30～95 体積%であることが好ましい。

【0011】

本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ などが挙げられる。これらの電解質は、1 種類で使用してもよく、2 種類以上組み合わせ使用してもよい。これら電解質は前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0012】

本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、1,3-プロパンスルトン（PS）および／または1,4-ブタンスルトン（BS）と、ビニレンカーボネート（VC）とを溶解することにより得られる。

【0013】

本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート（BDDMS）および／またはエチレングリコールジメタンスルホネート（EGDMS）と、ビニレンカーボネート（VC）とを溶解することにより得られる。

【0014】

本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネート(BDDMS)および/またはエチレングリコールジメタンスルホネート(EGDMS)と、1, 3-プロパンスルトン(PS)および/または1, 4-ブタンスルトン(BS)とを溶解することにより得られる。

【0015】

本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、メチルプロパルギルカーボネート(MPGC)および/またはフェニルアセチレン(PA)と、ビニレンカーボネート(VC)とを溶解することにより得られる。

【0016】

本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、メチルプロパルギルカーボネート(MPGC)および/またはフェニルアセチレン(PA)と、1, 3-プロパンスルトン(PS)および/または1, 4-ブタンスルトン(BS)とを溶解することにより得られる。

【0017】

本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、ジビニルスルホン(VS)と、ベンズアルドオキシムメチルカーボネート(BAOMC)とを溶解することにより得られる。

【0018】

本発明の電解液は、二次電池の構成部材、特にリチウム二次電池の構成部材として好適に使用される。二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0019】

例えば、正極材料(正極活物質)としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種類以上の金属とリチウムとのリチウム複合酸化物が使用される。このようなリチウム複合酸化

物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などが挙げられる。

【0020】

正極は、前記の正極材料をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、 $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0021】

負極（負極活物質）としては、リチウムを吸蔵・放出可能なグラファイトを含む材料、例えば天然黒鉛や人造黒鉛などが使用される。特に、格子面（002）の面間隔（ d_{002} ）が $0.335 \sim 0.340 \text{ nm}$ である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

【0022】

本発明においては、最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が 0.4 V 以下の2種類以上の化合物を併用することにより、それぞれ単独に使用したときの電池特性を上回る相乗効果が発現することを見出すに至った。これは、電解液中に含有される還元電位の差が 0.4 V 以下の2種類以上の化合物を併用することにより、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化したグラファイト負極表面において、電解液中に添加した化合物がいずれも分解し、良質な被膜が形成されるため、電池の正常な反応を損なうことなく、電解液の分解を抑制し、ガス発生による電池内の圧力上昇を抑制する効果を有するものと考えられる。しかし、この還元電位差が 0.4 V を超えると、グラファイト負極表面では、還元電位の最も低い化合物は分解しないため、十分な相乗効果を発現できない。

本発明において、非水溶媒中への化合物の添加量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その添加量は、非水溶媒の重量に対して単独で0.1～4重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0023】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0024】

〔還元電位の測定〕

グラファイト粉末（MCMB 6-28、大阪ガスケミカル製）を10mg秤量し、これにポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これにN-メチルピロリドンを加えてスラリー状にして、ステンレス製の集電体（面積： 2 cm^2 ）上に塗布した。これを作用極とし、対極及び参照極にリチウムメタルを用いた三極式セルを組み立て、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを体積比で3：7で混合した非水溶媒に、電解質として LiPF_6 を濃度が1Mになるように溶解して電解液を調製した後、添加剤を電解液に対して2重量%加え、室温で、 $1\text{ mV}/\text{sec}$ の電位走査速度で還元電位を測定した。結果を表1に示す。

【0025】

【表 1】

化合物種類	略称	還元電位(対リチウム電位)
ビニレンカーボネート	VC	0.81V
1,3-プロパンスルトン	PS	0.83V
1,4-ブタンスルトン	BS	0.80V
1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート	BDDMS	0.81V
エチレングリコールジメタンスルホネート	EGDMS	0.81V
メチルプロパルギルカーボネート	MPGC	0.82V
フェニルアセチレン	PA	0.81V
ベンズアルドオキシムカーボネート	BAOMC	1.78V
ジビニルスルホン	VS	1.45V

注)還元電位は電流が0.5mA流れた時の電位(V)。

【0026】

【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

〔電解液の調製〕

EC-DEC (容量比) = 1/2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらにビニレンカーボネートを電解液に対して 1.5 重量% となるように加え、1,3-プロパンスルトンを電解液に対して 1.5 重量% となるように加えた。

【0027】

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO_2 (正極活物質) を 80 重量%、アセチレンブラック (導電剤) を

10重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これにN-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調整した。天然黒鉛（負極活物質）を90重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これにN-メチルピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の電解液を注入してコイン電池（直径20mm、厚さ3.2mm）を作製した。

このコイン電池を用いて、室温（20℃）下、0.8mAの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで6時間で充電し、次に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量は、EC-PC-DEC（1/1/2）を電解液として用いた場合（比較例4）と比較してその相対容量として算出し、1.02であった。50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は95.3%であった。また、電池自体の膨れは観察されず、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

【0028】

比較例1

PC-DMC（容量比）=1:2の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解した。このとき化合物は全く添加しなかった。この電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初回充電時にPCの分解が起こり全く放電できなかった。初回充電後の電池を解体して観察した結果、黒鉛負極に剥離が認められ、電池は膨れていた。コイン電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

【0029】

実施例2～実施例28および比較例2～比較例25

正極、負極、化合物の添加量と電解液の種類を表2～4記載のように代えた以外は実施例1と同様に電池を作製して充放電試験を行った。コイン電池の作製条件および電池特性を表2～表4に示す。

なお、表 3 中、実施例 1 1 および実施例 1 2 の「初期放電容量（相対値）」の欄の数値は、比較例 8 の場合を 1. 0 0 としたときの値を示す。

【 0 0 3 0 】

【表 2】

	正極	負極	添加量(重量%)			電解液組成 (容量比)	初期放 電容量 (相對 值)	50 サ イクル 放電容 量維持 率%
実施例 1	LiCoO ₂	天然 黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M LiPF ₆ EC/DEC=1/2	1.02	95.3
実施例 2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M LiPF ₆ EC/MEC=1/2	1.03	94.7
実施例 3	LiCoO ₂	天然 黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0.97	94.8
比較例 1	LiCoO ₂	天然 黒鉛	無添加			1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0	—
比較例 2	LiCoO ₂	天然 黒鉛	VC (1.5)			1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0.93	83.2
比較例 3	LiCoO ₂	天然 黒鉛	PS (1.5)			1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0.95	82.7
実施例 4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.02	95.5
実施例 5	LiCoO ₂	天然 黒鉛	VC (0.5)	PS (1.5)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=1/1/2	1.01	93.5
実施例 6	LiCoO ₂	天然 黒鉛	VC (3.0)	PS (1.5)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=1/1/2	0.98	93.8
実施例 7	LiCoO ₂	天然 黒鉛	VC (1.5)	PS (0.5)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=1/1/2	1.00	93.1
実施例 8	LiCoO ₂	天然 黒鉛	VC (1.5)	PS (3.0)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=1/1/2	0.99	93.6
比較例 4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	無添加			1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	81.6
比較例 5	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VC (1.5)			1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	0.97	83.8
比較例 6	LiCoO ₂	人造 黒鉛	PS (1.5)			1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	84.2
比較例 7	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VC (10.0)	PS (10.0)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	0.93	80.6
実施例 9	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VC (2.0)	PS (2.0)		1M LiPF ₆ EC/PC/MEC=3/1/6	1.03	94.1
実施例 10	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M LiPF ₆ EC/PC/DMC/MIPPC =3/1/3/3	1.01	93.4

特 2 0 0 0 — 1 1 6 3 2 7

【 0 0 3 1 】

【表 3】

	正極	負極	添加量(重量%)			電解液組成 (容量比)	初期放電容量 (相対値)	50サイクル放電容量維持率%
実施例 11	LiMn_2O_4	人造黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M LiPF_6 EC/PC/DMC/DEC =3/1/3/3	1.05	95.5
実施例 12	LiMn_2O_4	人造黒鉛	VC (1.5)	BS (1.5)		1M LiPF_6 EC/PC/DMC/DEC =3/1/3/3	1.05	95.3
比較例 8	LiMn_2O_4	人造黒鉛	BS (1.5)			1M LiPF_6 EC/PC/DMC/DEC =3/1/3/3	1.00	83.4
実施例 13	LiCoO_2	人造黒鉛	VC (1.5)	PS (1.0)	BS (0.5)	1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.03	95.8
比較例 9	LiCoO_2	天然黒鉛	VC (3.0)			1M LiPF_6 PC/DMC=1/2	0.95	84.8
比較例 10	LiCoO_2	天然黒鉛	PS (3.0)			1M LiPF_6 PC/DMC=1/2	0.96	84.3
実施例 14	LiCoO_2	人造黒鉛	VC (1.5)	BDDMS (1.5)		1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.02	94.2
実施例 15	LiCoO_2	人造黒鉛	VC (1.5)	EGDMS (1.5)		1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	93.7
実施例 16	LiCoO_2	人造黒鉛	VC (1.5)	BDDMS (1.0)	EGDMS (0.5)	1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.02	94.9
実施例 17	LiCoO_2	人造黒鉛	PS (1.5)	BDDMS (1.5)		1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	93.9
実施例 18	LiCoO_2	人造黒鉛	PS (1.5)	EGDMS (1.5)		1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	93.3
実施例 19	LiCoO_2	人造黒鉛	PS (1.5)	BDDMS (1.0)	EGDMS (0.5)	1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	94.5
比較例 11	LiCoO_2	人造黒鉛	BDDMS (1.5)			1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	82.9
比較例 12	LiCoO_2	人造黒鉛	EGDMS (1.5)			1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	82.3
比較例 13	LiCoO_2	人造黒鉛	BDDMS (3.0)			1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	83.9
比較例 14	LiCoO_2	人造黒鉛	EGDMS (3.0)			1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	83.1
実施例 20	LiCoO_2	人造黒鉛	VC (1.5)	MPGC (1.5)		1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	92.3
実施例 21	LiCoO_2	人造黒鉛	VC (1.5)	PA (1.5)		1M LiPF_6 EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	91.5

特 2000-116327

【0032】

【表 4】

	正極	負極	添加量(重量%)			電解液組成 (容量比)	初期放 電容量 (相対 値)	50 サ イクル 放電容 量維持 率%
実施例 2 2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VC (1.5)	MPGC (0.5)	PA (1.0)	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	92.9
実施例 2 3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	PS (1.5)	MPGC (1.5)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	92.0
実施例 2 4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	PS (1.5)	PA (1.5)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	90.9
実施例 2 5	LiCoO ₂	人造 黒鉛	PS (1.5)	MPGC (0.5)	PA (1.0)	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.02	92.5
比較例 1 5	LiCoO ₂	人造 黒鉛	MPGC (1.5)			1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	82.0
比較例 1 6	LiCoO ₂	人造 黒鉛	PA (1.5)			1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	81.9
比較例 1 7	LiCoO ₂	人造 黒鉛	MPGC (3.0)			1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	83.2
比較例 1 8	LiCoO ₂	人造 黒鉛	PA (3.0)			1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	82.9
実施例 2 6	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VS (0.15)	BAOMC (2.0)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	93.8
実施例 2 7	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VS (0.2)	BAOMC (1.5)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	94.0
実施例 2 8	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VS (0.3)	BAOMC (1.5)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	92.5
比較例 1 9	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VS (0.2)			1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	83.5
比較例 2 0	LiCoO ₂	人造 黒鉛	BAOMC (1.5)			1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	83.2
比較例 2 1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VS (1.7)			1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	0.77	74.7
比較例 2 2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	BAOMC (1.7)			1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	0.99	85.1
比較例 2 3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	VS (10.0)	BAOMC (10.0)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	0.66	63.4
比較例 2 4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	BDDMS (1.5)	BAOMC (1.5)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	83.2
比較例 2 5	LiCoO ₂	人造 黒鉛	PA (1.5)	VS (0.2)		1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	83.5

【 0 0 3 3 】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の電池にも適用される。

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、サイクル特性や電気容量、更には保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量や充電保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が0.4 V以下の2種類以上の化合物を含むことを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【選択図】 なし

特2000-116327

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-116327	
受付番号	50000486938	
書類名	特許願	
担当官	第五担当上席	0094
作成日	平成12年 4月21日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 4月18日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

氏 名 宇部興産株式会社